

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683215号
(P7683215)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 J	9/26 (2006.01)	C 0 8 J	9/26 1 0 2
C 0 8 J	9/00 (2006.01)	C 0 8 J	9/00 A C E S
C 0 8 L	23/06 (2006.01)	C 0 8 L	23/06
C 0 8 L	23/12 (2006.01)	C 0 8 L	23/12
H 0 1 M	50/417(2021.01)	H 0 1 M	50/417
請求項の数 11 (全22頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-545382(P2020-545382)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号
(86)(22)出願日	令和2年8月19日(2020.8.19)	(74)代理人	110002000 弁理士法人栄光事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/031349	(72)発明者	久万 琢也 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レ株式会社那須工場内
(87)国際公開番号	WO2021/033733	(72)発明者	西村 直哉 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レ株式会社那須工場内
(87)国際公開日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(72)発明者	下川床 遼 栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レ株式会社那須工場内
審査請求日	令和5年8月10日(2023.8.10)	(72)発明者	田中 寛子 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2019-152106(P2019-152106)		
(32)優先日	令和1年8月22日(2019.8.22)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜、積層体、及び電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】
ポリエチレン（A）とポリエチレン以外のポリオレフィン（B）を含む単層のポリオレフィン微多孔膜であり、
前記ポリエチレン（A）が分岐高密度ポリエチレンを含み、
膜厚が 8 μm 以下であり、厚み 5 μm 換算の突刺強度が 1 . 4 N 以上であり、シャットダウン温度が 1 3 4 以下であり、メルトダウン温度が 1 6 0 以上であり、平均孔径と最大孔径の比（平均孔径 / 最大孔径）が 0 . 5 6 ~ 1 . 0 であるポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】
T D 方向の引張強度を M T D としたとき、M T D が 5 0 M P a 以上である請求項 1 に記載のポリオレフィン微多孔膜。 10

【請求項 3】
M D 方向の引張強度を M M D としたとき、M M D / M T D の値が 0 . 5 ~ 2 . 0 である請求項 1 または 2 に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】
厚み 5 μm 換算の透気抵抗度が 5 0 秒 / 1 0 0 c m ³ 以上 1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c m ³ 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 5】
平均孔径が 5 0 n m 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 6】

ポリエチレン系樹脂が主成分である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 7】

ポリオレフィン (B) の含有量が 5 ~ 40 質量%である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 8】

ポリオレフィン (B) がポリプロピレン系樹脂である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 9】

DSCにおいて150 未満および150 以上にそれぞれピークを有し、かつ150 未満のピークの半値幅が10 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面にコート層を設けた積層体。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポリオレフィン微多孔膜又は請求項 10 に記載の積層体を用いた電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電池用セパレータとして用いた際に安全性及び出力特性に優れたポリオレフィン微多孔膜、積層体、およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータなどとして用いられている。特にノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどに広く使用されるリチウムイオン電池用のセパレータとして好適に使用されている。その理由は、ポリオレフィン微多孔膜が優れた膜の機械強度やシャットダウン特性を有していることが挙げられる。特に、リチウムイオン二次電池において近年は車載用途を中心に高エネルギー密度化・高容量化・高出力化を目指して開発が進められており、それに伴いセパレータへの安全性に対する要求特性も一層高いものとなってきている。

【0003】

セパレータは、電池内部が過充電状態で過熱した際に、発火等の事故を防ぐため、溶融して孔を目詰まりさせて電流を遮断する機能（シャットダウン機能）を有することが必要であり、このシャットダウン機能が発現する温度（シャットダウン温度）は低い方が好ましい。またシャットダウン後も瞬間的には電池内部の温度は上昇し続ける。そのためシャットダウン温度以上の温度において、セパレータ自体の形状は維持し、電極のショートを防止しなければならず、セパレータの破膜温度（メルトダウン温度）は高い方が好ましい。したがって、低シャットダウンと高メルトダウンの両立が必要であり、シャットダウン温度とメルトダウン温度の温度差が大きいほど、安全性が高いと言える。シャットダウン温度を低温化する手法としては、セパレータを構成する材料の分子量の低下による原料の低融点化が挙げられ、メルトダウン温度を高温化する手法としては、ポリプロピレン等の高融点のポリオレフィンを添加する手法が挙げられる。また、シャットダウン機能に関しては、素早く電流を遮断することが安全上必要であり、シャットダウン速度も重要な特性となる。

【0004】

一方で、電池の高容量化に伴い、セパレータの厚みは薄膜化の傾向にあり、捲回時や電池内の異物などによる短絡を防ぐために、セパレータの高強度化が求められている。一般

10

20

30

40

50

に、セパレータを高強度化するためには、高倍率延伸することでポリオレフィンの結晶配向制御をする手法や、原料を高分子量化する手法が挙げられる。しかし、結晶を高配向させると融点が高温化し、シャットダウン温度も高温化するため、高強度化とシャットダウン温度の低温化はトレードオフとなる。

【 0 0 0 5 】

低シャットダウンと高メルトダウンを両立させる技術として、特許文献 1 および特許文献 2 には、シャットダウンを低温化させる層とメルトダウンを高温化させる層を積層することにより両者を両立させる技術について記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 6 】

【文献】日本国特開 2 0 1 5 - 2 0 8 8 9 4 号公報

【文献】日本国特表 2 0 1 5 - 5 3 4 2 2 8 号公報

【文献】国際公開第 2 0 0 4 / 0 8 5 5 2 5 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかし、積層製膜であるため薄膜化が困難であり、また、薄膜化しても各層の厚みが薄くなりすぎてシャットダウン特性やメルトダウン特性などの物性ムラが大きくなる場合があった。特許文献 3 には単層の薄膜微多孔膜について例示されているが、低シャットダウンと高メルトダウンを両立させることは困難であった。

20

【 0 0 0 8 】

上記のように高エネルギー密度化・高容量化・高出力化に伴う多様化する顧客のニーズに対し電池性能を損ねることなく安全性の高いセパレータの開発には改善の余地がある。

【 0 0 0 9 】

本発明の課題は、上記した問題点を解決することにある。すなわち、電池用セパレータとして用いた際に安全性及び出力特性に優れたポリオレフィン微多孔膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

30

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は以下の構成を有する。

〔 1 〕

ポリエチレン (A) とポリエチレン以外のポリオレフィン (B) を含む単層のポリオレフィン微多孔膜であり、膜厚が 8 μ m 以下であり、シャットダウン温度が 1 3 5 以下であり、メルトダウン温度が 1 6 0 以上であるポリオレフィン微多孔膜。

〔 2 〕

T D 方向の引張強度を M_{TD} としたとき、 M_{TD} が 5 0 M P a 以上である〔 1 〕に記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 3 〕

M D 方向の引張強度を M_{MD} としたとき、 M_{MD} / M_{TD} の値が 0 . 5 ~ 2 . 0 である〔 1 〕または〔 2 〕に記載のポリオレフィン微多孔膜。

40

〔 4 〕

厚み 5 μ m 換算の突刺強度が 1 . 0 N 以上である、〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 5 〕

厚み 5 μ m 換算の透気抵抗度が 5 0 秒 / 1 0 0 c m ³ 以上 1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c m ³ 以下である〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 6 〕

平均孔径が 5 0 n m 以下である〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

50

〔 7 〕

平均孔径と最大孔径の比（平均孔径／最大孔径）が 0.56～1.0 である〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 8 〕

ポリエチレン系樹脂が主成分である〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 9 〕

前記ポリオレフィン（ B ）の含有量が 5～40 質量％である〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 10 〕

前記ポリオレフィン（ B ）がポリプロピレン系樹脂である〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 11 〕

DSCにおいて150 未満および150 以上にそれぞれピークを有し、かつ150 未満のピークの半値幅が10 以下である〔 1 〕～〔 10 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜。

〔 12 〕

〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片面にコート層を設けた積層体。

〔 13 〕

〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン微多孔膜又は〔 12 〕に記載の積層体を用いた電池。

【発明の効果】

【 0011 】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、薄膜でありながらも強度に優れ低シャットダウン特性と高メルトダウン特性を有するため、電池用セパレータとして用いた際に安全性及び出力特性に優れる。そのため、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化および高出力化を必要とする電池、及び二次電池用の電池用セパレータや積層体として好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0012 】

本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン（ A ）とポリエチレン以外のポリオレフィン（ B ）を含む単層のポリオレフィン微多孔膜であり、膜厚が 8 μm 以下であり、シャットダウン温度が 135 以下であり、メルトダウン温度が 160 以上である。

【 0013 】

本発明の実施形態にかかるポリオレフィン微多孔膜（以下、単に「微多孔膜」と称する場合がある）は膜厚が 8 μm 以下である。より好ましくは 7 μm 以下、更に好ましくは 6 μm 以下、最も好ましくは 5 μm 以下である。膜厚が 8 μm を超えると、将来の高容量電池向けセパレータとして用いた際に十分な出力特性やエネルギー密度を得られない場合がある。上記観点から、膜厚は薄いものが好ましいが、安全性が低下したり、ハンドリングが困難になる場合があるため、膜厚の下限は 2 μm 以上であることが好ましい。膜厚は他の物性を悪化させない範囲内で、押出機の吐出量、製膜速度、延伸倍率、延伸温度などにより調整可能である。

【 0014 】

本発明の実施形態におけるポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン（ A ）とポリエチレン以外のポリオレフィン（ B ）を含む単層の構成からなる。ここで言う単層とは、組成や使用原料、物性が互いに異なる層がポリオレフィン微多孔膜の膜厚方向に配置されていない構造である。ポリオレフィン微多孔膜が単層であれば、組成や使用原料、物性が互いに異なる 2 種以上の複数の層がポリオレフィン微多孔膜の膜厚方向に配置された積層の構

10

20

30

40

50

成のものに比べて、製造工程が簡略となるだけでなく、薄膜化が可能となるため、単層であることが好ましい。

【0015】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、シャットダウン温度が135以下である。より好ましくは134以下、更に好ましくは133以下、最も好ましくは132以下である。シャットダウン温度が135以下であると、電気自動車などの高エネルギー密度化・高容量化・高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして用いた際に安全性が向上する。安全性の観点からシャットダウン温度は低ければ低いほど好ましいが、シャットダウン温度が80以下となると、通常の使用環境下でも孔が閉じ、電池特性が悪化してしまうため、シャットダウン温度は80程度が下限である。シャットダウン温度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

10

【0016】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、メルトダウン温度が160以上である。より好ましくは162以上、更に好ましくは165以上、最も好ましくは168以上である。メルトダウン温度が160以上であると、電気自動車などの高エネルギー密度化・高容量化・高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして用いた際に安全性が向上する。安全性の観点からメルトダウン温度は高ければ高いほど好ましいが、他の特性とのバランスの観点から250程度が上限である。メルトダウン温度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

20

【0017】

上述のように、本願のポリオレフィン微多孔膜は、8 μ m以下の薄膜でありながら優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を両立したものである。通常、シャットダウン特性とメルトダウン特性の両立には、シャットダウンを低温化させる層とメルトダウンを高温化させる層を積層させる方法が一般的であった。しかし、将来必要とされる膜厚の薄い微多孔膜においては、積層であると各層の膜厚が薄くなりすぎるため、各層の特性の発現が困難であったり、厚みムラや積層ムラが大きくなり、物性のバラツキが大きくなる場合があった。一方、シャットダウン特性とメルトダウン特性を単層の微多孔膜で両立するためには、特性の異なる原料を均一に混練する必要があるが、従来技術では均一な混練は困難であり、さらに薄膜においては混練の不均一性がより顕著になるため、薄膜でかつ優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を両立した単層の微多孔膜を得ることは困難であった。

30

【0018】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、フィルムの長手方向の引張強度を M_{MD} 、幅方向の引張強度を M_{TD} とした時、 M_{TD} が50 MPa以上であることが好ましい。引張強度 M_{TD} はより好ましくは80 MPa以上、更に好ましくは100 MPa以上、最も好ましくは120 MPa以上である。引張強度 M_{TD} が50 MPa未満であると、薄膜にした時にコーティングなどの後加工の際にフィルムにシワが入りやすくなりハンドリング性が低下したり、捲回時や電池内の異物などによる短絡が生じやすくなり電池の安全性が低下する場合がある。安全性向上の観点からは引張強度は高ければ高いほど好ましいが、シャットダウン温度の低温化と引張強度の向上はトレードオフとなる場合が多く、200 MPa程度が上限である。引張強度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

40

【0019】

なお、本発明においては、フィルムの製膜する方向に平行な方向を、製膜方向あるいは長手方向あるいはMD方向と称し、フィルム面内で製膜方向に直交する方向を幅方向あるいはTD方向と称する。

【0020】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、引張強度 M_{MD} が80 MPa以上であることが好

50

ましい。引張強度 M_{MD} は、より好ましくは 100 MPa 以上、更に好ましくは 120 MPa 以上、最も好ましくは 160 MPa 以上である。引張強度が 80 MPa 未満であると、薄膜にした時に捲回時や電池内の異物などによる短絡が生じやすくなり、電池の安全性が低下する場合がある。安全性向上の観点からは引張強度は高めれば高いほど好ましいが、シャットダウン温度の低温化と引張強度の向上はトレードオフとなる場合が多く、 200 MPa 程度が上限である。引張強度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【0021】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、 M_{MD}/M_{TD} の値が $0.5 \sim 2.0$ であることが好ましい。 M_{MD}/M_{TD} の値はより好ましくは $0.7 \sim 1.8$ 、更に好ましくは $0.8 \sim 1.6$ 、最も好ましくは $1.0 \sim 1.6$ である。 M_{MD}/M_{TD} の値が 0.5 未満もしくは 2.0 を超えると、フィルムの異方性が大きくなりすぎて、薄膜にした時にフィルムが避けやすくなりハンドリング性が低下する場合がある。引張強度の比を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

10

【0022】

ポリオレフィン微多孔膜のMD方向の引張伸度（引張破断伸度）は、特に限定されないが、例えば、 40% 以上 300% 以下であることが好ましく、 60% 以上 200% 以下であることがより好ましく、更に 70% 以上 150% 以下であることが好ましい。MD方向の破断伸度が、前記の範囲である場合、塗工する時に高い張力が掛かった場合も変形しにくく、シワも発生しにくいので塗工欠陥の発生が抑制され塗工表面の平面性が良いので好ましい。

20

【0023】

ポリオレフィン微多孔膜のTD方向の引張伸度（引張破断伸度）は、 60% 以上であることが好ましく、 70% 以上であることがより好ましい。TD方向の破断伸度が、前記の範囲である場合、衝撃試験等で評価できる耐衝突性に優れ、また、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いた場合、電極の凹凸、電池の変形、電池発熱による内部応力発生等に対して、セパレータが追従できるので好ましい。

【0024】

なお、MD引張伸度及びTD引張伸度は、ASTM D882に準拠した方法により測定した値である。

30

【0025】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ に換算したフィルムの突刺強度が 1.0 N 以上であることが好ましい。より好ましくは 1.2 N 以上、更に好ましくは 1.4 N 以上、最も好ましくは 1.6 N 以上である。突刺強度が 1.0 N 以上であると、薄膜のセパレータとして使用しても捲回時や電池内の異物等による短絡が生じにくくなり、電池の安全性が向上できる。しかし、突刺強度の高強度化とシャットダウン温度の低温化がトレードオフとなる場合が多く、 5 N が上限となる。突刺強度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましく、一般に延伸倍率を高倍率化することにより高強度化させることが可能となる。

40

【0026】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ に換算したフィルムの透気抵抗度が $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上 $1000\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上 $300\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上 $200\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下、最も好ましくは $70\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上 $200\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下である。透気抵抗度が $50\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以上であると、薄膜のセパレータとして使用した際に、フィルムの強度に優れハンドリング性が良好となり、高出力電池用のセパレータとして用いた時、デンドライトによる微短絡が生じ難くなる。透気抵抗度が $1000\text{ 秒}/100\text{ cm}^3$ 以下であると電池用セパレータとして使用

50

した場合に、イオンの透過性が十分となり、電池の出力特性に優れる。透気抵抗度を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【0027】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が50 nm以下であることが好ましい。より好ましくは40 nm以下、さらに好ましくは30 nm以下、最も好ましくは25 nm以下である。平均孔径が50 nm以下であれば、薄膜の高出力電池用セパレータとして使用した際にデンドライトによる微短絡が生じ難くなる。上記観点からは平均孔径は小さければ小さいほど好ましいが、小さすぎるとイオンの透過性が不十分となり、電池の出力特性が低下する場合があるため10 nm程度が下限である。平均孔径を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

10

【0028】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径と最大孔径の比（平均孔径／最大孔径）が0.56～1.0であることが好ましい。より好ましくは0.60～1.0、さらに好ましくは0.65～1.0、最も好ましくは0.68～1.0である。（平均孔径／最大孔径）が0.56以上であると、孔径の均一性が高いため、薄膜の高出力電池用セパレータとして使用した際にもデンドライトによる微短絡を抑制可能である。上限は測定原理上1.0である。（平均孔径／最大孔径）を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、またフィルム製膜時の延伸条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

20

【0029】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、示差走査熱量計（DSC）でJISK7121に基づき昇温加熱を行った場合に、150 未満および150 以上にそれぞれピークを有することが好ましい。ここで言うピークを有するとは、DSCで得られた結果について、横軸を温度、縦軸を熱流とした場合に極大値を持つことであり、本発明におけるポリオレフィン微多孔膜は、その極大値となる温度が150 未満と150 以上に存在することが好ましい。また上記150 未満のピークの極大となる温度は、135 以下であることが好ましい。下限値は120 であり、好ましくは123 以上である。上記範囲よりも高い場合は、電池のセパレータとして用いた場合に、シャットダウンが高温化する場合がある。また、上記150 未満のピークの最大となる温度が上記範囲よりも低い場合は、高温時の収縮率が高くなり、電池内で電極同士が接触しショートする場合がある。

30

【0030】

さらに本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記150 未満のピークの半値幅が10 . 0 以下であることが好ましく、より好ましくは9 . 5 以下、さらに好ましくは9 . 3 以下、よりさらに好ましくは9 . 1 以下、最も好ましくは9 . 0 以下である。半値幅が小さければ小さいほど、ポリオレフィン微多孔膜を電池のセパレータとして用いた際に、一定温度になった際に一気に樹脂が溶融しやすくなることから、シャットダウン速度が上がり、電池の安全性向上につながるため好ましい。ここで言うピークの半値幅とは、150 未満の領域における最大発熱量Qに対し、0 . 5 倍の発熱量 $Q_{1/2}$ となる温度をそれぞれ T_1 、 T_2 （ $T_1 < T_2$ ）とした場合の $T_2 - T_1$ の値を意味する。なお、150 未満の領域に極大値を2つ以上有し $Q_{1/2}$ となる温度が3つ以上存在する場合においては、該当する温度の最小温度を T_1 、最大温度を T_2 として半値幅を算出する。半値幅を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

40

【0031】

また、本発明のポリオレフィン微多孔膜の空孔率は、30 %以上であることが好ましく、35 %以上であることがより好ましく、40 %以上であることがさらに好ましい。また上限としては70 %以下であることが好ましく、65 %以下であることがより好ましく、60 %以下であることがさらに好ましい。空孔率が上記範囲よりも低い場合は、電池のセパレータとして使用した場合に、イオンの透過性が不十分となり、電池の出力特性が低下

50

するため、30%以上であることが好ましい。また、上記範囲よりも高い場合は、強度が低下し、捲回時や電池内の異物等による短絡が生じやすくなるため、70%以下であることが好ましい。空孔率を上記範囲とするには、フィルムの原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることが好ましい。

【0032】

本発明では、後述する特定のポリエチレン系樹脂を原料に用いて原料組成を後述する範囲とし、また、フィルム製膜時の延伸条件や熱固定条件を後述する範囲内とすることで、薄膜においてもシャットダウンの低温化とメルトダウン温度の高温化の両立を達成した。

【0033】

次に本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の原料について説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

10

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィン樹脂を主成分とするフィルムである。ここで、本発明の実施形態において「主成分」とは、特定の成分が全成分中に占める割合が50質量%以上であることを意味し、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは99質量%以上である。

【0034】

本発明の実施形態に用いられるポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂であることが好ましく、ポリオレフィン組成物であってもよい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などが挙げられ、これらを2種類以上ブレンドして用いても良い。

20

【0035】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、ポリエチレン系樹脂を主成分とすることが好ましい。

【0036】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜はポリエチレン(A)とポリエチレン以外のポリオレフィン(B)を含有する。まずポリエチレン(A)について説明する。

【0037】

ポリエチレン(A)はポリエチレン系樹脂を含む。ポリエチレン系樹脂としては、種々のポリエチレンを用いることができ、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等が挙げられる。

30

【0038】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜に用いるポリエチレン(A)は、溶融押出特性に優れ、均一な延伸加工特性に優れるため、高密度ポリエチレン(密度: 0.920 g/cm^3 以上 0.970 g/cm^3 以下)を用いることが好ましい。

【0039】

このようなポリエチレン系樹脂としては、エチレンの単独重合体のみならず、原料の融点や結晶性を低下させるために、他の α -オレフィンを含む共重合体であることが好ましい。 α -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン等が挙げられる。 α -オレフィンを含む共重合体(エチレン・ α -オレフィン共重合体)としてはヘキセン-1を含む共重合体が好ましく、ポリエチレン(A)がエチレン・1-ヘキセン共重合体を主成分とすることがより好ましい。また、 α -オレフィンは ^{13}C -NMRで測定することで確認できる。

40

【0040】

また、高密度ポリエチレンの中でも、分岐高密度ポリエチレン(分岐HDPE)を含むことが好ましい。分岐高密度ポリエチレンは面内の結晶配向が進みにくく、結晶構造の変化を抑制でき、シャットダウン温度を低下できるため、より好ましい。さらには、延伸倍率を高倍率化しても結晶配向が進みにくく、高融点成分の生成を抑制することができるため、DSCにおけるピークの半値幅の増大も抑制可能である。その結果、シャットダウン速度を維持したまま、高倍率延伸により高強度化、薄膜化を実現することが可能となる。

50

【0041】

高密度ポリエチレンの重量平均分子量 (M_w) は 1.0×10^4 以上 1.0×10^6 以下であることが好ましく、 5.0×10^4 以上 3.5×10^5 以下であることがより好ましく、 8.0×10^4 以上 2.5×10^5 以下であることがさらに好ましく、 1.5×10^5 以上 2.0×10^5 以下であることが特に好ましい。重量平均分子量が上記の範囲内であると、製膜時に面内への過度な結晶配向が進みにくく、ポリオレフィン微多孔膜の結晶構造の変化を適切な範囲に制御しやすくことが可能なためシャットダウン特性を良化でき、透過性の悪化も抑制できる。

【0042】

また、高密度ポリエチレンの融点は、 130 以上であることが好ましく、 135 以下であることが好ましい。融点が 130 以上であると、空孔率の低下を抑制でき、 135 以下であるとシャットダウン温度の上昇を抑えることができる。

10

【0043】

つまり、本発明の実施形態における主原料またはシャットダウン温度を低下させる目的で使用する原料の特に好ましい形態は M_w が $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ かつ融点が $130 \sim 135$ のポリエチレンであり、このポリエチレンがポリオレフィン樹脂全体を 100 質量%としたときに 50 質量%以上含まれていることが好ましい。

【0044】

また、ポリエチレン (A) に低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、シングルサイト触媒により製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体、重量平均分子量 $10000 \sim 100000$ の低分子量ポリエチレン等の低分子量ポリエチレンを添加すると、低温でのシャットダウン機能が付与され、電池用セパレータとしての特性を向上させることができる。ただし、ポリエチレン (A) において、上述の低分子量ポリエチレンの含有割合が多いと、製膜工程において、微多孔膜の空孔率の低下が起こるため、低分子量ポリエチレンの含有割合は、エチレン・ α -オレフィン共重合体としての密度が 0.94 g/cm^3 を超える高密度ポリエチレンとなるよう調整することが好ましく、長鎖分岐成分を有する分岐高密度ポリエチレンを添加して密度を調整することがさらに好ましい。

20

【0045】

また、上記観点から、本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜を構成するポリマーの分子量分布は、分子量 4 万未満の成分量が 20% 未満であることが好ましい。より好ましくは分子量 2 万未満の成分量が 20% 未満、更に好ましくは分子量 1 万未満の成分量が 20% 未満である。上述した原料を用いることにより、分子量を大きく低下させることなくシャットダウン温度の低下が可能であり、結果として、強度や空孔率など他の物性との両立が可能となる。

30

【0046】

本発明の実施形態に用いるポリエチレン (A) に 2 種類以上のポリエチレンをブレンドする場合、重量平均分子量が 1.0×10^6 以上 4.0×10^6 未満の超高分子量ポリエチレンを用いることが好ましい。超高分子量ポリエチレンを含有することによって、孔を微細化、高耐熱性化が可能であり、さらに、強度や伸度を向上させることができる。超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体のみならず、他の α -オレフィンを少量含有する共重合体であってもよい。エチレン以外の他の α -オレフィンは上記と同じでよい。

40

【0047】

さらに、前述の主原料またはシャットダウン温度を低下させる目的で使用する原料は、分子量が比較的小さいため、シート状に成形する際に、口金の出口でスウェルやネックが大きく、シートの成形性が悪化する傾向にある。副材として超高分子量ポリエチレンを添加することでシートの粘度や強度が上昇し、工程安定性が増加するため、超高分子量ポリエチレンを添加することが好ましい。ただし、超高分子量ポリエチレンの割合が 50 質量%以上であると押出負荷が増加して押出成形性が低下するため、超高分子量ポリエチレンの添加量はポリエチレン (A) 全量に対して 50 質量%未満が好ましい。

【0048】

50

また、本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜はメルトダウン特性を向上させる目的でポリエチレン以外のポリオレフィン（Ｂ）を含有する。ポリオレフィン（Ｂ）としては、特に限定されず、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂などを用いることが出来るが、中でも混練性やセバレータとして用いた時の電氣的安定性の観点から、ポリプロピレン系樹脂が好ましい。ポリプロピレン系樹脂の種類は、プロピレンの単独重合体のほかに、ブロック共重合体、ランダム共重合体も使用することができる。ブロック共重合体、ランダム共重合体には、プロピレン以外の他の - エチレンとの共重合体成分を含有することができ、当該他の - エチレンとしては、エチレンが好ましい。なお、ポリオレフィン（Ｂ）とポリエチレン（Ａ）とは異なる樹脂である。

10

【 0 0 4 9 】

ポリオレフィン微多孔膜におけるポリオレフィン（Ｂ）の含有量の上限値としては、ポリオレフィン微多孔膜全質量に対して、４０質量％以下であることが好ましく、３５質量％以下がより好ましい。またポリオレフィン（Ｂ）の添加量の下限值としては５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがさらに好ましく、２０質量％以上であることが最も好ましい。ポリオレフィン（Ｂ）が４０質量％以下であれば、微多孔膜の孔径が大きくなり十分な透過性が得られ、強度に優れ、シャットダウン温度の上昇を抑えることができる。また５質量％以上であれば、主成分であるポリオレフィン樹脂と共連続構造を有し、ポリオレフィン（Ｂ）添加によるメルトダウン温度向上の効果が発現しやすくなる。

20

【 0 0 5 0 】

また添加するポリオレフィン（Ｂ）の融点は１５０ 以上であることが好ましく、より好ましくは１５５ 以上であり、さらに好ましくは１６０ 以上である。

【 0 0 5 1 】

さらにポリオレフィン（Ｂ）の分子量は、重量平均分子量 5.0×10^5 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.0×10^5 以上であり、さらに好ましくは 1.5×10^5 以上である。また重量平均分子量の上限値としては 1.0×10^6 以下であることが好ましく、より好ましくは 8.0×10^6 以下であり、さらに好ましくは 5.0×10^6 以下であり、最も好ましくは 3.0×10^6 以下である。分子量が上記範囲である場合は、得られるポリオレフィン微多孔膜の強度が十分となるため好ましく、 1.0×10^6 以下である場合は、後述するポリオレフィン微多孔膜の製造工程における溶融混練の際に、粘度が高くなりすぎず、均一に混練することができ好ましい。

30

【 0 0 5 2 】

ポリオレフィン樹脂と可塑剤との配合割合は、ポリオレフィン樹脂と可塑剤との合計を１００質量％として、ポリオレフィン樹脂の含有量は成形加工性を損ねない範囲で適宜選択して良いが、１０～５０質量％である。ポリオレフィン樹脂が１０質量％未満では（可塑剤が９０質量％以上であると）、シート状に成形する際に、口金の出口でスウェルやネックインが大きく、シートの成形性が悪化し製膜性が低下する。一方、ポリオレフィン樹脂が５０質量％を超えると（可塑剤が５０質量％以下では）、膜厚方向の収縮が大きくなり、成形加工性も低下する。

40

【 0 0 5 3 】

その他、本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜には、本発明の効果を損なわない範囲において、酸化防止剤、熱安定剤や帯電防止剤、紫外線吸収剤、さらにはブロッキング防止剤や充填材等の各種添加剤を含有させてもよい。特に、ポリエチレン樹脂の熱履歴による酸化劣化を抑制する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤としては、例えば２，６ - ジ - t - ブチル - p - クレゾール（ＢＨＴ：分子量２２０．４）、１，３，５ - トリメチル - ２，４，６ - トリス（３，５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシベンジル）ベンゼン（例えばＢＡＳＦ社製“Ｉｒｇａｎｏｘ”（登録商標）１３３０：分子量７７５．２）、テトラキス〔メチレン - ３ - （３，５ - ジ - t - ブチル - ４ - ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（例えばＢＡＳＦ社製“Ｉｒｇａｎｏｘ”（

50

登録商標) 1010 : 分子量 1177.7) 等から選ばれる 1 種類以上を用いることが好ましい。酸化防止剤や熱安定剤の種類および添加量を適宜選択することは微多孔膜の特性の調整又は増強として重要である。

【0054】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、上述した原料を用い、二軸延伸されることによって得られる。二軸延伸の方法としては、インフレーション法、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法のいずれによっても得られるが、その中でも、製膜安定性、厚み均一性、フィルムの高剛性と寸法安定性を制御する点において同時二軸延伸法または逐次二軸延伸法を採用することが好ましい。

【0055】

次に本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の製造方法を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、以下の (a) ~ (e) の工程からなる。

【0056】

(a) ポリオレフィン単体、ポリオレフィン混合物、ポリオレフィン溶剤 (可塑剤) 混合物、添加剤、及びポリオレフィン混練物を含むポリマー材料を混練・溶解してポリオレフィン溶液を調製する

(b) 溶解物を押し出し、シート状に成型して冷却固化し

(c) 得られたシートをロール方式またはテンター方式により延伸を行う

(d) その後、得られた延伸フィルムから可塑剤を抽出しフィルムを乾燥する

(e) つづいて熱処理 / 再延伸 / 熱固定を行う。

【0057】

以下、各工程について説明する。

【0058】

(a) ポリオレフィン系樹脂溶液の調製

本発明の実施形態に用いられるポリオレフィン系樹脂を、可塑剤に加熱溶解させたポリオレフィン系樹脂溶液を調製する。可塑剤としては、ポリオレフィン系樹脂を十分に溶解できる溶剤であれば特に限定されないが、比較的高倍率の延伸を可能とするために、溶剤は室温で液体であるのが好ましい。溶剤としては、ノナン、デカン、デカリン、パラキシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の炭化水素、および沸点がこれらに対応する鉱油留分、並びにジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の室温では液状のフタル酸エステルが挙げられる。液体溶剤の含有量が安定なゲル状シートを得るために、流動パラフィンのような不揮発性の液体溶剤を用いるのが好ましい。溶融混練状態では、ポリオレフィン系樹脂と混和するが室温では固体の溶剤を液体溶剤に混合してもよい。このような固体溶剤として、ステアリルアルコール、セリルアルコール、パラフィンワックス等が挙げられる。ただし、固体溶剤のみを使用すると、延伸ムラ等が発生するおそれがある。

【0059】

液体溶剤の粘度は 40 において 20 ~ 200 cSt であることが好ましい。40 における粘度を 20 cSt 以上とすれば、ダイからポリオレフィン系樹脂溶液を押し出したシートが不均一になりにくい。一方、200 cSt 以下とすれば液体溶剤の除去が容易である。なお、液体溶剤の粘度は、ウベローデ粘度計を用いて 40 で測定した粘度である。

【0060】

(b) 押出物の形成およびゲル状シートの形成

ポリオレフィン系樹脂溶液の均一な溶融混練は、特に限定されないが、高濃度のポリオレフィン系樹脂溶液を調製したい場合、二軸押出機中で行うことが好ましい。必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で酸化防止剤等の各種添加剤を添加してもよい。特にポリオレフィン系樹脂の酸化を防止するために酸化防止剤を添加することが好ましい。

【0061】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜はポリエチレン (A) とポリエチレン

10

20

30

40

50

以外のポリオレフィン（Ｂ）を含む単膜の微多孔膜であるため、複数の融点の異なる原料を均一に混練し押し出す必要がある。混練状態が均一でない場合、微多孔膜の強度やメルトダウン温度が低下したり、孔径のバラツキが大きくなる場合がある。均一に混練するために、押出機の前半は使用するポリエチレン（Ａ）及びポリオレフィン（Ｂ）の中で最も融点の低い原料の融点を $Tm1$ としたとき、 $Tm1 + 30$ 以下に設定し、原料が溶ける前の状態で均一に混合させることが好ましい。次に押出機後半では、ポリエチレン（Ａ）及びポリオレフィン（Ｂ）が完全に熔融する温度で、ポリオレフィン系樹脂溶液を均一に混合する。熔融混練温度は、使用するポリエチレン（Ａ）及びポリオレフィン（Ｂ）の中で最も融点の高い原料の融点を $Tm2$ としたとき、 $(Tm2 - 10) \sim (Tm2 + 120)$ とするのが好ましい。さらに好ましくは $(Tm2 + 20) \sim (Tm2 + 100)$ である。ここで、融点とは、JIS K 7121 (1987)に基づき、DSCにより測定した値をいう（以下、同じ）。例えば、ポリエチレン系樹脂とポリプロピレン系樹脂を用いる場合の熔融混練温度は押出機前半が 160 以下、後半が $150 \sim 280$ の範囲が好ましい。

【0062】

樹脂の劣化を抑制する観点から熔融混練温度は低い方が好ましいが、上述の温度よりも低いとダイから押出された押出物に未熔融物が発生し、後の延伸工程で破膜等を引き起こす原因となる場合があり、上述の温度より高いと、ポリオレフィン系樹脂の熱分解が激しくなり、得られる微多孔膜の物性、例えば、強度や空孔率等が劣る場合がある。また、分解物がチルロールや延伸工程上のロールなどに析出し、シートに付着することで外観の悪化につながる。そのため、上記範囲内で混練することが好ましい。

【0063】

次に、得られた押出物を冷却することによりゲル状シートが得られ、冷却により、溶剤によって分離されたポリオレフィン系樹脂のミクロ相を固定化することができる。冷却工程において $10 \sim 50$ まで冷却するのが好ましい。これは、最終冷却温度を結晶化終了温度以下とするのが好ましいため、高次構造を細かくすることで、その後の延伸において均一延伸が行いやすくなる。そのため、冷却は少なくともゲル化温度以下までは 30 / 分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が 30 / 分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状シートとなりにくい。一般に冷却速度が遅いと、比較的大きな結晶が形成されるので、ゲル状シートの高次構造が粗くなり、それを形成するゲル構造も大きなものとなる。対して冷却速度が速いと、比較的小さな結晶が形成されるので、ゲル状シートの高次構造が密となり、高強度化や孔径の均一化につながる。

【0064】

冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法、キャストイングドラム等を用いる方法等がある。

【0065】

（ｃ）延伸工程

得られたゲル状（積層シートを含む）シートを延伸する。用いられる延伸方法としては、ロール延伸機によるシート搬送方法（MD方向）への一軸延伸、テンターによるシート幅方向（TD方向）への一軸延伸、ロール延伸機とテンター、或いはテンターとテンターとの組み合わせによる逐次二軸延伸、同時二軸テンターによる同時二軸延伸などが挙げられる。延伸倍率は、膜厚の均一性の観点より、ゲル状シートの厚さによって異なるが、いずれの方向でも 5 倍以上に延伸することが好ましい。面積倍率では、 25 倍以上が好ましく、さらに好ましくは 36 倍以上、さらにより好ましくは 49 倍、最も好ましくは 64 倍以上である。面積倍率が 25 倍未満では、延伸が不十分で膜の均一性が損なわれる易く、強度の観点からも優れた微多孔膜が得られない。面積倍率は 100 倍以下が好ましい。面積倍率を大きくすると、微多孔膜の製造中に破れが多発しやすくなり、生産性が低下するとともに、配向が進み結晶化度が高くなると、微多孔膜の融点や強度が向上する。しかし、結晶化度が高くなるということは、非晶部が減少することを意味し、フィルムの融点およびシャットダウン温度が上昇する。

【0066】

延伸温度はゲル状シートの融点 + 10 以下にすることが好ましく、(ポリオレフィン系樹脂の結晶分散温度 T_{cd}) ~ (ゲル状シートの融点 + 5) の範囲にするのがより好ましい。具体的には、ポリエチレン組成物の場合には約 90 ~ 100 の結晶分散温度を有するので、延伸温度は好ましくは 90 ~ 125 であり、より好ましくは 90 ~ 120 である。結晶分散温度 T_{cd} は ASTM D 4065 に従って測定した動的粘弾性の温度特性から求める。または、NMR から求める場合もある。90 未満であると低温延伸のため開孔が不十分となり膜厚の均一性が得られにくく、空孔率も低くなる。125 より高いと、シートの融解が起こり、孔の閉塞が起こりやすくなる。

【0067】

以上のような延伸によりゲルシートに形成された高次構造に開裂が起こり、結晶相が微細化し、多数のフィブリルが形成される。フィブリルは三次元的に不規則に連結した網目構造を形成する。延伸により機械的強度が向上するとともに、細孔が拡大するので、電池用セパレータに好適になる。また、可塑剤を除去する前に延伸することによって、ポリオレフィン系樹脂が十分に可塑化し軟化した状態であるために、高次構造の開裂がスムーズになり、結晶相の微細化を均一に行うことができる。また、開裂が容易であるために、延伸時のひずみが残りにくく、可塑剤を除去した後に延伸する場合に比べて熱収縮率を低くすることができる。

【0068】

(d) 可塑剤抽出 (洗浄) ・乾燥工程

次に、ゲル状シート中に残留する可塑剤 (溶剤) を、洗浄溶剤を用いて除去する。ポリオレフィン系樹脂相と溶剤相とは分離しているので、溶剤の除去により微多孔膜が得られる。洗浄溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、三フッ化エタン等の鎖状フルオロカーボンなどがあげられる。これらの洗浄溶剤は低い表面張力 (例えば、25 で 24 mN/m 以下) を有する。低い表面張力の洗浄溶剤を用いることにより、微多孔を形成する網目構造において、洗浄後の乾燥時に気 - 液界面の表面張力による収縮が抑制され、良好な空孔率および透過性を有する微多孔膜が得られる。これらの洗浄溶剤は可塑剤に応じて適宜選択し、単独または混合して用いる。

【0069】

洗浄方法は、ゲル状シートを洗浄溶剤に浸漬し抽出する方法、ゲル状シートに洗浄溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組み合わせによる方法等により行うことができる。洗浄溶剤の使用量は洗浄方法により異なるが、一般にゲル状シート 100 質量部に対して 300 質量部以上であるのが好ましい。洗浄温度は 15 ~ 30 でよく、必要に応じて 80 以下に加熱する。この時、溶剤の洗浄効果を高める観点、得られるポリオレフィン微多孔膜の TD 方向および / または MD 方向の物性が不均一にならないようにする観点、ポリオレフィン微多孔膜の機械的物性および電気的物性を向上させる観点から、ゲル状シートが洗浄溶剤に浸漬している時間は長ければ長い方が良い。上述のような洗浄は、洗浄後のゲル状シート、すなわちポリオレフィン微多孔膜中の残留溶剤が 1 質量% 未満になるまで行うのが好ましい。

【0070】

その後、乾燥工程でポリオレフィン微多孔膜中の溶剤を乾燥させ除去する。乾燥方法としては、特に限定は無く、金属加熱ロールを用いる方法や熱風を用いる方法などを選択することができる。乾燥温度は 40 ~ 100 であることが好ましく、40 ~ 80 がより好ましい。乾燥が不十分であると、後の熱処理でポリオレフィン微多孔膜の空孔率が低下し、透過性が悪化する。

【0071】

(e) 熱処理 / 再延伸 / 熱固定工程

乾燥したポリオレフィン微多孔膜を少なくとも一軸方向に延伸 (再延伸) してもよい。

10

20

30

40

50

再延伸は、微多孔膜を加熱しながら上述の延伸と同様にテンター法等により行うことができる。再延伸は一軸延伸でも二軸延伸でもよい。多段延伸の場合は、同時二軸またはノおよび逐次延伸を組み合わせることにより行う。

【0072】

再延伸の温度は、ポリオレフィン系組成物の融点以下にすることが好ましく、(Tcd-20)～融点の範囲内にするのがより好ましい。具体的には、70～135が好ましく、110～132がより好ましい。最も好ましくは、120～130である。

【0073】

再延伸の倍率は、一軸延伸の場合、1.01～1.6倍が好ましく、特にTD方向は1.1～1.6倍が好ましく、1.2～1.4倍がより好ましい。二軸延伸の場合、MD方向およびTD方向にそれぞれ1.01～1.6倍とするのが好ましい。なお、再延伸の倍率は、MD方向とTD方向で異なってもよい。上述の範囲内で延伸することで、空孔率および透過性を上昇させることができるが、1.6以上の倍率で延伸を行うと、配向が進み、フィルムの融点が増し、シャットダウン温度が増す。熱収縮率の及びしわやたるみの観点より再延伸最大倍率からの緩和率は0.9以下が好ましく、0.8以下であることがさらに好ましい。

【0074】

再延伸後のフィルムは、フィルムの幅を一定に固定して熱固定を実施することが好ましい。熱固定の温度は70～135が好ましく、110～132がより好ましい。最も好ましくは、115～130である。熱固定の時間は特に限定されないが、1秒～10分程度である。

【0075】

(f) その他の工程

さらに、その他用途に応じて、微多孔膜に親水化処理を施すこともできる。親水化処理は、モノマーグラフト、界面活性剤処理、コロナ放電等により行うことができる。モノマーグラフトは架橋処理後に行うのが好ましい。ポリオレフィン微多孔膜に対して、線、線、線、電子線等の電離放射線の照射により架橋処理を施すのが好ましい。電子線の照射の場合、0.1～100 Mradの電子線量が好ましく、100～300 kVの加速電圧が好ましい。架橋処理によりポリオレフィン微多孔膜のメルトダウン温度が増す。

【0076】

界面活性剤処理の場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤又は両イオン系界面活性剤のいずれも使用できるが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を水又はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールに溶解してなる溶液中に微多孔膜を浸漬するか、微多孔膜にドクターブレード法により溶液を塗布する。

【0077】

ポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータとして用いた場合のメルトダウン特性や耐熱性を向上する目的で、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂多孔質体やポリイミド、ポリフェニレンスルフィド等の多孔質体等の表面コーティングやセラミックなどの無機コーティングなどを行ってもよい。

【0078】

本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜は、少なくとも片面にコート層を設けた積層体であることも好ましい。

【0079】

以上のようにして得られたポリオレフィン微多孔膜は、フィルター、燃料電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータなど様々な用途で用いることができるが、特に電池用セパレータとして用いたとき、低シャットダウン特性、高メルトダウン特性を有するだけでなく、薄膜にもかかわらず高強度であるという、高安全性機能と出力特性を両立することから、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化、および高出力化を必要とする二次電池用の電池用セパレータとして好ましく用いることができる。

【 0 0 8 0 】

本発明は、本発明の実施形態に係るポリオレフィン微多孔膜又は積層体を用いた電池にも関する。

【実施例】

【 0 0 8 1 】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価を行った。

【 0 0 8 2 】

1. ポリオレフィンの分子量分布測定

高温GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によりポリオレフィンの分子量分布測定（重量平均分子量、分子量分布、所定成分の含有量などの測定）を行った。測定条件は以下の通りであった。

【 0 0 8 3 】

装置：高温GPC装置（機器No. HT-GPC、Polymer Laboratories製、PL-220）

検出器：示差屈折率検出器RI

ガードカラム：Shodex G-HT

カラム：Shodex HT806M（2本）（7.8mm×30cm、昭和電工製）

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB、和光純薬製）（0.1% BHT添加）

流速：1.0mL/min

カラム温度：145

試料調製：試料5mgに測定溶媒5mLを添加し、160～170℃で約30分加熱攪拌した後、得られた溶液を金属フィルター（孔径0.5μm）にてろ過した。

注入量：0.200mL

標準試料：単分散ポリスチレン（東ソー製）（PS）

データ処理：TRC製GPCデータ処理システム

【 0 0 8 4 】

その後、得られたMwおよびMnをポリエチレン（PE）に換算した。換算式は下記である。

$$Mw(PE \text{ 換算}) = Mw(PS \text{ 換算測定値}) \times 0.468$$

$$Mn(PE \text{ 換算}) = Mn(PS \text{ 換算測定値}) \times 0.468$$

【 0 0 8 5 】

2. 膜厚

微多孔膜の厚みは、接触式厚さ計、株式会社ミットヨ製ライトマチックVL-50（10.5mm 超硬球面測定子、測定荷重0.01N）を用いて、無作為に選択したMD位置で測定した。測定は、膜のTD（幅）に沿った点で、30cmの距離にわたって5mmの間隔で行った。そして、上記TDに沿った測定を5回行い、その算術平均を試料の厚さとした。

【 0 0 8 6 】

3. 透気抵抗度

膜厚T1の多孔性フィルムに対して、JIS P-8117に準拠して、王研式透気度計（旭精工株式会社製、EGO-1T）で気体を100cm³透過させるために必要な時間である透気抵抗度G1を測定し、式： $G2 = (G1 \times 5) / T1$ により、膜厚を5μmとしたときの透気抵抗度G2を算出した。

【 0 0 8 7 】

4. 突刺強度

フォースゲージ（株式会社イマダ製 DS2-20N）を用い、先端に球面（曲率半径R：0.5mm）を有する直径1mmの針を、平均膜厚T1（μm）の微多孔膜に2mm/秒の速度で突刺して、それ以外はJIS Z 1707（2019）に準拠して最大荷重

10

20

30

40

50

L 1 (貫通する直前の荷重、単位：N)を測定し、 $L 2 = (L 1 \times 5) / T 1$ の式により、膜厚を $5 \mu m$ としたときの突刺強度L 2 (N)を算出した。

【0088】

5. 空孔率 (%)

5 cm角の試料を微多孔膜から切り取り、その体積 (cm^3)と質量 (g)を求め、それらとポリマー密度 (g/cm^3)より、次式を用いて計算した。以上の測定を同じ微多孔膜中の異なる箇所で行い、空孔率の平均値を求めた。

空孔率 = $[(体積 - 質量 / ポリマー密度) / 体積] \times 100$

なお、ポリマー密度は $0.99 g/cm^3$ の一定値と仮定して計算した。

【0089】

6. 引張強度、引張伸度

引張強度 M_{MD} および引張強度 M_{TD} 、およびMD方向の引張伸度、TD方向の引張伸度については、幅10 mmの短冊状試験片を用いて、ASTM D882に準拠し、100 m/minの速度にて測定した。

【0090】

7. シャットダウン温度

上述した透気抵抗度を室温から5 /分で昇温しながら測定し、透気抵抗度が10万秒/ $100 cm^3$ に達した時の温度をシャットダウン温度 (SD温度) ()とした。

測定セルはアルミブロックで構成され、ポリオレフィン微多孔膜の直下に熱電対を有する構造とし、サンプルを5 cm x 5 cm角に切り取り、周囲をリングで固定しながら昇温測定した。

【0091】

8. メルトダウン温度

50 mm角の微多孔膜を直径12 mmの穴を有する一対の金属製のブロック枠を用いて挟み、タングステンカーバイド製の直径10 mmの球を微多孔膜の上に設置する。微多孔膜は水平方向に平面を有するように設置される。30 からスタートし、5 /分で昇温する。微多孔膜が球によって破膜されたときの温度を測定し、メルトダウン温度 (MD温度)とした。

【0092】

9. DSC測定

融点および半値幅は示差走査熱量計 (DSC)により決定される。このDSCはTAインスツルメンツのMDSC2920又はQ1000 Tzero-DSCを用いて行い、JISK7121に基づき、30 から230 まで10 /minの速度で昇温し、得られた融解ピークの極大値での温度 (ピーク温度)を評価した。150 未満の領域におけるピーク温度をP1、150 以上におけるピーク温度をP2とした。

【0093】

半値幅は、150 未満の領域における最大発熱量Qに対し、0.5倍の発熱量 $Q_{1/2}$ となる温度をそれぞれ T_1 、 T_2 ($T_1 < T_2$)とした場合の $T_2 - T_1$ の値を算出した。なお、150 未満の領域に極大値を2つ以上有し $Q_{1/2}$ となる温度が3つ以上存在する場合においては、該当する温度の最小温度を T_1 、最大温度を T_2 として半値幅を算出した。

【0094】

10. 最大孔径および平均孔径

パームポロメーター (PMI社製、CFP-1500A)を用いて、Dry-up、Wet-upの順で、最大孔径及び平均孔径を測定した。Wet-upには表面張力が $1.59 \times 10^{-2} N/m$ のPMI社製Galwick (商品名)で十分に浸した多孔性ポリオレフィンフィルムに圧力をかけ、空気が貫通し始める圧力から換算される孔径を最大孔径とした。

【0095】

平均径については、Dry-up測定で圧力、流量曲線の1/2の傾きを示す曲線と、

10

20

30

40

50

W e t - u p 測定 の 曲 線 が 交 わ る 点 の 圧 力 か ら 孔 径 を 換 算 し た 。 圧 力 と 孔 径 の 換 算 は 下 記 の 数 式 を 用 い た 。

$$d = C \cdot \sqrt{\gamma / P}$$

【 0 0 9 6 】

上 記 式 中 、 「 d (μm) 」 は 多 孔 性 ポ リ オ レ フ ィ ン フ ィ ル ム の 孔 径 、 「 γ (mN/m) 」 は 液 体 の 表 面 張 力 、 「 P (Pa) 」 は 圧 力 、 「 C 」 は 浸 液 の 濡 れ 張 力 、 接 触 角 等 に よ り 定 ま る 定 数 で あ る 。

【 0 0 9 7 】

以 下 、 実 施 例 を 示 し て 具 体 的 に 説 明 す る が 、 本 発 明 は こ れ ら の 実 施 例 に よ っ て 何 ら 制 限 さ れ る も の で は な い 。

【 0 0 9 8 】

[実 施 例 1]

重 量 平 均 分 子 量 (M_w) が 1.8×10^5 、 融 点 133 の 分 岐 高 密 度 ポ リ エ チ レ ン (分 岐 H D P E) を 54.6 質 量 部 、 超 高 分 子 量 ポ リ エ チ レ ン (U H P E) ($M_w 2.0 \times 10^6$ 、 融 点 133) を 23.4 質 量 部 、 ポ リ プ ロ ピ レ ン (P P) ($M_w 1.1 \times 10^6$ 、 融 点 165) を 22.0 質 量 部 、 を そ れ ぞ れ 混 合 し 、 ポ リ オ レ フ ィ ン 組 成 物 を 得 た 。 該 ポ リ オ レ フ ィ ン 組 成 物 28.5 質 量 % に 流 動 パ ラ フ ィ ン 71.5 質 量 % を 加 え 、 さ ら に 、 混 合 物 中 の ポ リ オ レ フ ィ ン の 質 量 を 基 準 と し て 0.5 質 量 % の 2 , 6 - ジ - t - ブ チ ル - p - ク レ ゾ ール と 0.7 質 量 % の テ ト ラ キ ス [メ チ レ ン - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブ チ ル - 4 - ヒ ド ロ キ シ ル フ ェ ニ ル) - プ ロ ピ オ ネ ー ト] メ タ ン を 酸 化 防 止 剤 と し て 加 え て 混 合 し 、 ポ リ エ チ レ ン 樹 脂 溶 液 を 調 製 し た 。

【 0 0 9 9 】

得 ら れ た ポ リ エ チ レ ン 樹 脂 溶 液 を 二 軸 押 出 機 に 投 入 し 、 押 出 機 前 半 を 150 、 後 半 を 180 と し て 混 練 し 、 T ダ イ に 供 給 し 、 最 終 的 に 微 多 孔 膜 の 厚 み が $5 \mu\text{m}$ に な る よ う に シ ー ト 状 に 押 し 出 し た 後 、 押 出 物 を 15 に 制 御 さ れ た 冷 却 ロ ール で 冷 却 し て ゲ ル 状 シ ー ト を 形 成 し た 。

【 0 1 0 0 】

得 ら れ た ゲ ル 状 シ ー ト を 、 フ ィ ル ム ス ト レ ッ チ ャ ー に よ り 4 辺 を ク リ ッ プ で 把 持 し て 115 で 長 手 方 向 に 7 倍 延 伸 後 、 幅 方 向 に 7 倍 延 伸 (逐 次 延 伸 (面 倍 率 4.9 倍)) し 、 そ の ま ま フ ィ ル ム ス ト レ ッ チ ャ ー 内 で シ ー ト 幅 を 固 定 し 115 の 温 度 で 10 秒 間 保 持 し 取 り 出 し た 。

【 0 1 0 1 】

次 い で 延 伸 し た ゲ ル 状 シ ー ト を 金 枠 に 固 定 し 、 洗 浄 槽 で 塩 化 メ チ レ ン 浴 中 に 浸 漬 し 、 流 動 パ ラ フ ィ ン 除 去 後 乾 燥 を 行 い 、 ポ リ オ レ フ ィ ン 微 多 孔 膜 を 得 た 。

【 0 1 0 2 】

最 後 に 金 枠 に 固 定 さ れ た ポ リ オ レ フ ィ ン 微 多 孔 膜 を 熱 風 オ ー プ ン に 導 入 し 、 120 で 10 分 熱 固 定 処 理 を 行 っ た 。

【 0 1 0 3 】

ポ リ オ レ フ ィ ン 製 微 多 孔 膜 の 原 料 特 性 、 製 膜 条 件 お よ び 微 多 孔 膜 に つ い て の 評 価 結 果 を 表 1 に 記 載 す る 。

【 0 1 0 4 】

[実 施 例 2 ~ 3 、 比 較 例 1 ~ 4]

原 料 組 成 お よ び 製 膜 条 件 を 表 1 、 表 2 の と お り に 変 更 し た 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に し て 、 ポ リ オ レ フ ィ ン 製 積 層 微 多 孔 膜 を 作 製 し た 。 ポ リ オ レ フ ィ ン 製 微 多 孔 膜 の 原 料 特 性 、 製 膜 条 件 お よ び 得 ら れ た ポ リ オ レ フ ィ ン 微 多 孔 膜 に つ い て の 評 価 結 果 は 表 1 、 表 2 に 記 載 の と お り で あ る 。

【 0 1 0 5 】

な お 、 表 1 、 表 2 に 記 載 の 「 直 鎖 H D P E 」 は 直 鎖 高 密 度 ポ リ エ チ レ ン を 示 す 。

【 0 1 0 6 】

[実 施 例 4]

10

20

30

40

50

重量平均分子量 (M_w) が 9.0×10^4 、融点が 131 の分岐高密度ポリエチレン (分岐 HDPE) を 20 質量部、超高分子量ポリエチレン (UHPE) (融点 136 、 $M_w 1.0 \times 10^6$) を 70 質量部、ポリプロピレン (PP) ($M_w 1.1 \times 10^6$) を 10.0 質量部、をそれぞれ混合し、ポリオレフィン組成物を得た。該ポリオレフィン組成物 23 質量% に流動パラフィン 77 質量% を加え、さらに、混合物中のポリオレフィンの質量を基準として 0.5 質量% の $2,6$ -ジ- t -ブチル- p -クレゾールと 0.7 質量% のテトラキス〔メチレン- 3 -($3,5$ -ジ- t -ブチル- 4 -ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタンを酸化防止剤として加えて混合し、ポリエチレン樹脂溶液を調製した。

【0107】

10

得られたポリエチレン樹脂溶液を二軸押出機に投入し、押出機前半を 150 、後半を 180 として混練し、Tダイに供給し、最終的に微多孔膜の厚みが $6 \mu m$ になるようにシート状に押し出した後、押出物を 15 に制御された冷却ロールで冷却してゲル状シートを形成した。

【0108】

得られたゲル状シートを、フィルムストレッチャーにより 4 辺をクリップで把持して 115 で長手方向および、幅方向に 5 倍延伸 (同時延伸 (面倍率 2.5 倍)) し、そのままフィルムストレッチャー内でシート幅を固定し 115 の温度で 10 秒間保持し取り出した。

【0109】

次いで延伸したゲル状シートを金枠に固定し、洗浄槽で塩化メチレン浴中に浸漬し、流動パラフィン除去後乾燥を行い、ポリオレフィン微多孔膜を得た。

20

【0110】

最後に金枠に固定されたポリオレフィン微多孔膜を熱風オーブンに導入し、 130 で 10 分熱固定処理を行った。

【0111】

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性、製膜条件および微多孔膜についての評価結果を表 1 に記載する。

【0112】

[実施例 5]

フィルムストレッチャーによる延伸倍率を、長手方向および、幅方向に 7 倍延伸 (同時延伸 (面倍率 4.9 倍)) とし、それ以外は実施例 4 と同様の方法で厚み $6 \mu m$ の多孔膜を得た。

30

【0113】

ポリオレフィン製微多孔膜の原料特性、製膜条件および微多孔膜についての評価結果を表 1 に記載する。

【0114】

40

50

【 表 1 】

表 1

	実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
	Mw 質量%	18万	18万	18万	9万	9万
分岐HDPE	質量%	54.6	59.5	80	20	20
直鎖HDPE	Mw	—	—	—	—	—
	質量%	0	0	0	0	0
UHPE	Mw	200万	200万	—	100万	100万
	質量%	23.4	25.5	0	70	70
PP	Mw	110万	110万	110万	110万	110万
	質量%	22	15	20	10	10
樹脂濃度	質量%	28.5	28.5	40	23	23
延伸温度	°C	115	115	115	115	115
延伸方法		逐次	逐次	同時	同時	同時
延伸倍率		7x7	7x7	10x10	5x5	7x7
熱固定温度	°C	120	120	125	130	130
熱固定時間	分	10	10	10	10	10
膜厚	μm	5	5.3	5.8	6	6
空隙率	%	33	34.8	25.8	28.4	27.4
5μm換算突刺強度	N	2.2	2.1	1.9	1.5	2.3
5μm換算透気抵抗	sec/100cm ³	242	177	538	270	300
引張強度M _{MD}	MPa	183	184	174	160	200
引張強度M _{TD}	MPa	160	167	176	150	200
引張伸度MD	%	56	71	75	165	115
引張伸度TD	%	68	79	72	200	125
SD温度	°C	129.8	130.9	132.0	132.3	134.2
MD温度	°C	169.2	169.1	163.0	176.7	163.5
150°C未満のDSC ピーク温度P1	°C	133.7	134.0	136.5	137.4	138.2
150°C以上のDSC ピーク温度P2	°C	166.0	165.2	168.0	163.4	163.4
DSC半値幅	°C	9.0	9.0	7.2	9.0	11.5
平均孔径	nm	15.1	17.8	18.0	28.0	22.0
最大孔径	nm	24.3	27.0	26.0	50.0	39.0

製膜条件

フィルム物性

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	比較例1		比較例2	比較例3	比較例4
	Mw 質量%	質量%			
分岐HDPE	0	30万	18万	18万	0
直鎖HDPE	54.6	0	62.5	40	30万
UHPE	200万	200万	200万	200万	62.5
PP	23.4	30	60	60	200万
樹脂濃度	110万	110万	110万	110万	30
延伸温度	22	7.5	7.5	0	110万
延伸方法	28.5	115	28.5	25	7.5
延伸倍率	7x7	逐次	115	110	28.5
熱固定温度	120	7x7	120	同時	115
熱固定時間	10	10	10	7x7	逐次
膜厚	6.1	5.9	10	115	7x7
空孔率	44.9	42.2	11.9	10	120
5μm換算突刺強度	1.9	1.9	44	6.6	10
5μm換算透気抵抗	115.5	100	1.8	45.4	6.6
引張強度M _{MD}	165	164	96	4.1	164
引張強度M _{TD}	149	160	170	180	180
引張伸度MD	47	62	162	178	178
引張伸度TD	88	85	97	65	65
SD温度	135.7	132.1	105	85	85
MD温度	178.7	151.1	130.7	137.3	137.3
150℃未満のDSC ピーク温度P1	137.3	134.3	149.2	151.0	151.0
150℃以上のDSC ピーク温度P2	166.0	163.9	134.0	137.3	137.3
DSC半値幅	12.14	9.34	11.24	163.3	163.3
平均孔径	23.6	22.0	17	11.57	11.57
最大孔径	34.4	30.7	41.7	23.8	23.8

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、薄膜でありながらも強度に優れ低シャットダウン特性と高メルトダウン特性を有するため、電池用セパレータとして用いた際に安全性及び出力特性に優れる。そのため、電気自動車などの高エネルギー密度化、高容量化および高出力化を必要とする電池、及び二次電池用の電池用セパレータや積層体として好適に使用することができる。

【0117】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱

10

20

30

40

50

することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

【 0 1 1 8 】

本出願は、2019年8月22日出願の日本特許出願（特願2019-152106）
に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/489 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/489</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/449 (2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/449</i>	
<i>B 3 2 B</i>	<i>27/32 (2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>27/32</i>	<i>Z</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>5/18 (2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>5/18</i>	

栃木県那須塩原市井口 1 1 9 0 番 1 3 東レ株式会社那須工場内

審査官 大村 博一

- (56)参考文献
- 特開 2 0 0 2 - 1 9 4 1 3 2 (J P , A)
 - 国際公開第 2 0 1 5 / 1 6 6 8 7 8 (W O , A 1)
 - 特開 2 0 1 7 - 1 9 7 6 3 4 (J P , A)
 - 国際公開第 2 0 0 7 / 0 5 2 6 6 3 (W O , A 1)
 - 特開 2 0 0 4 - 1 9 6 8 7 1 (J P , A)
 - 特開 2 0 1 3 - 0 5 7 0 4 5 (J P , A)
 - 特表 2 0 1 0 - 5 3 7 8 4 5 (J P , A)
 - 国際公開第 2 0 1 9 / 0 9 3 1 8 4 (W O , A 1)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
 - B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 - C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 - C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 - H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7